

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192639

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl. C09J179/08
C08G 73/10

(21)Application number : 04-342551

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 22.12.1992

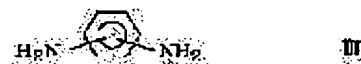
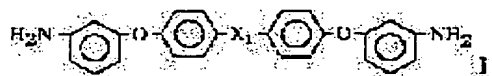
(72)Inventor : MATSUYAMA AKIO
KOUGO OSAMU
OTA MASAHIRO

(54) HEAT-RESISTANT ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive excellent in adhesive power, heat resistance, etc., by compounding a specific polyamic acid mixture derived from three diamines with a specified amt. of a specific bismaleimide compd.

CONSTITUTION: A mixture comprising 5-40mol% arom. diamine of formula I (wherein X1 is a single bond, a 1-10C divalent hydrocarbon group, a hexafluorinated isopropylidene group, a carbonyl group, etc.), 10-60mol% arom. diamine of formula II (wherein X2 is the same as X1), and 20-80mol% arom. diamine of formula III is polymerized with a tetracarboxylic dianhydride of formula IV (wherein Y is a tetravalent, 2C or higher aliph., alicyclic, or arom. group) in an org. solvent to give a polyamic acid mixture. 100 pts.wt. the polyamic acid mixture is compounded with 0.1-5 pts.wt. bismaleimide compd. of formula V (wherein R is a group of formula VI or VII; and Z is the same as X1) to give a heat-resistant adhesive.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3034144

[Date of registration] 18.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-192639

(43) 公開日 平成6年(1994)7月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/08	J G E	9285-4 J		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-342551

(22) 出願日 平成4年(1992)12月22日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 松山 彰雄

福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学
株式会社内

(72) 発明者 高後 修

福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学
株式会社内

(72) 発明者 太田 正博

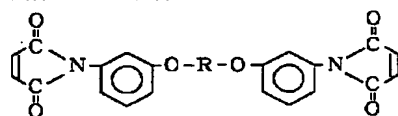
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学
株式会社内

(54) 【発明の名称】 耐熱性の接着剤

(57) 【要約】

【目的】 新規な耐熱性接着剤の創製。

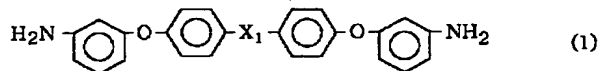
【構成】 三種のジアミンから誘導される特定の混合ポ
リアミド酸100重量部と下記式



で表されるビスマレイミド化合物0.1重量部以上5重
量部未満よりなる耐熱性接着剤。

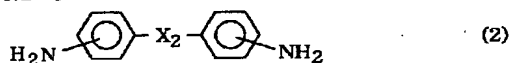
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアミン化合物として一般式(1) (化* 【化1】



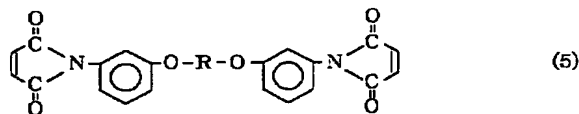
〔式中、X₁は直結、炭素数1ないし10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表される芳香族ジアミン化合物(A) 5~40

【化2】



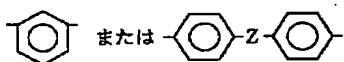
〔式中、X₂は直結、炭素数1ないし10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表される芳香族ジアミン化合物(B) 10~6

【化3】



〔式中、Rは

【化6】



よりなる2価の基を表し、Zは直結または炭素数1~10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表されるビスマレイミド化合物0.1重量部以上5重量部未満よりなる耐熱性の接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性の接着剤に関するものであり、特に強力な接着力と耐熱性に極めて優れた接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、各種の有機合成高分子からなる接着剤が知られており、これらのうちで耐熱性の優れたものとしては、ポリベンズイミダゾール系、ポリイミド系

※で表される芳香族ジアミン化合物(C) 20~80モル%を一般式(4) (化4)

【化4】



〔式中、Yは炭素数2以上の脂肪族基、環状脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族が直接又は架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から成る群より選ばれた4価の基を示す。〕で表されるテトラカルボン酸二無水物と有機溶媒中で重合させて得られるポリアミド酸100重量部と一般式(5) (化5)

【化5】

30 等の接着剤が開発されている。特に耐熱性フィルムであるポリイミド系フィルム用の接着剤としては、前記の接着剤以外にもフッ素系樹脂、ポリアミドイミド、シリコン、エポキシノボラック、エポキシアクリル、ニトリルゴムフェノールまたはポリエステル系等の接着剤が開発されているが、これらも耐熱性の面で満足のいくものは接着力が劣り、逆に接着力の優れているものは耐熱性に劣るなど十分に満足できるものではない。耐熱性の接着剤として、耐熱性および接着力ともに優れているものは、D. J. Progarらによって開発されたポリイミド接着剤(米国特許第4,065,345号)、及び本発明者らが開発したポリイミド接着剤(特開昭61-143477号、143478号、291669号、291670号等)が知られている。これらは、常温及び高温での接着物の引張り剪断接着強度には優れているものがあるが、剥離接着強度については満足できるものではない。

【0003】

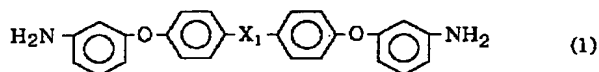
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高温で使用しても、使用中、使用後において接着物の引張り剪断強度のみならず、剥離接着強度においても低下しな

3

い耐熱性と、より強力な接着力を有する新規な耐熱性の接着剤を得ることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を行い、特定の構造のポリアミド酸に特定のビスマレイミド化合物を配合することに*



【0006】【式中、X₁は直結、炭素数1ないし10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。】で表される芳香族ジアミン化合物

(A) 5~40モル%及び一般式(2) (化8)

【0007】

【化8】



【0008】【式中、X₂は直結、炭素数1ないし10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。】で表される芳香族ジアミン化合物

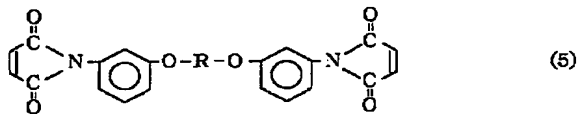
(B) 10~60モル%及び一般式(3) (化9)

【0009】

【化9】



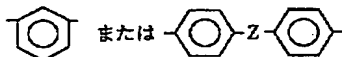
※30



【0014】【式中、Rは

【0015】

【化12】



よりなる2価の基を表し、Zは直結または炭素数1~10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。】で表されるビスマレイミド化合物0.1重量部以上5重量部未満よりなる耐熱性の接着剤である。

【0016】本発明の耐熱性の接着剤の原料として使用する一般式(1) (化7) で示されるジアミン化合物

4

*より、強力な接着力を有する耐熱性の接着剤を得ることができる事を見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の耐熱性の接着剤は、ジアミン化合物として一般式(1) (化7)

【0005】

【化7】

10※【0010】で表される芳香族ジアミン化合物(C) 20 0~80モル%を一般式(4) (化10)

【0011】

【化10】



【0012】【式中、Yは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族が直接又は架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から成る群より選ばれた4価の基を示す。】で表されるテトラカルボン酸二無水物と有機溶媒中で重合させて得られるポリアミド酸100重量部と一般式(5) (化11)

【0013】

【化11】

(A) としては、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、1, 1-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ビフェニル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルフィド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホキシド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル等が挙げ

5

られ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0017】また、一般式(2)(化8)で示されるジアミン化合物(B)としては、例えば、2,3-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルに代表されるジアミノジフェニルエーテル類、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィドに代表されるジアミノジフェニルスルフィド類、ビス(3-アミノフェニル)スルホキシド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(4-アミノフェニル)スルホキシドに代表されるジアミノジフェニルスルホキシド類、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホンに代表されるジアミノジフェニルスルホン類、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノンに代表されるジアミノベンゾフェノン類、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンに代表されるジアミノジフェニルアルカン類、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンに代表されるジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン類、さらに2,3-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノビフェニルに代表されるジアミノビフェニル類が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0018】また、一般式(3)(化9)で示されるジアミン化合物(C)としては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミンがあり、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0019】さらに本発明の一般式(4)(化10)で示されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えばエタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシ

6

フェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4,4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して用いられる。

【0020】本発明においてはポリアミド酸溶液中あるいは得られたポリアミド酸粉体中にポリアミド酸が脱水閉環することにより得られるポリイミドが一部含まれていても、本発明の効果が阻害されない範囲であれば差し支えない。

【0021】本発明においてテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させる際に用いられる有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタムに代表されるアミド類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルに代表されるエーテル類、ピリジン、γ-ピコリンに代表されるピリジン類、フェノール、m-クレゾール、o-クロロフェノールに代表されるフェノール類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシドに代表されるスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホンに代表されるスルホン類等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いても構わない。

【0022】ポリアミド酸溶液を得る為の反応温度は、通常10~100℃、好ましくは30~80℃である。反応温度が低すぎると所望の重合度に到達するのに時間がかかり、実用的でない。また反応温度が高すぎるとイミド化が進行しすぎ、保存安定性の良好な溶液が得られない。

【0023】ポリアミド酸溶液を得る為の反応圧力は特に限定されず常圧で充分実施できる。反応時間は反応に用いられる溶媒、反応温度によつて異なるが、ポリアミド酸の生成が完了し、所望の重合度に到達するまで行

う。通常は30分から10時間で充分である。

【0024】ポリアミド酸の合成に際しては、有機溶媒にジアミン化合物を溶解しておき、テトラカルボン酸二無水物を添加して行うのが一般的である（米国特許第4065345号等）。

【0025】本発明で使用する一般式（1）（化7）で示されるジアミン化合物（A）、一般式（2）（化8）で示されるジアミン化合物（B）及び一般式（3）（化9）で示されるジアミン化合物（C）の割合は、通常、
 ジアミン化合物（A）が5～40モル%、ジアミン化合物（B）が10～60モル%、ジアミン化合物（C）が20～80モル%、好ましくは、ジアミン化合物（A）が6～30モル%、ジアミン化合物（B）が15～55モル%、ジアミン化合物（C）が25～80モル%の範囲で使用する。ジアミン化合物（A）の割合が40モル%を越えると接着物の高温時の接着強度が低下し、また5モル%未満では、常温時の剥離接着強度が低下し、本発明の効果が得られない。ジアミン化合物（B）が60モル%を越えると接着物の高温時の引張り剪断接着強度が低下し、10モル%未満では、高温時の剥離接着強度が低下し、本発明の効果が得られない。ジアミン化合物（C）が80モル%を越えると常温時の剥離接着強度が低下し、20モル%未満では、高温時の剥離接着強度が低下し、本発明の効果が得られない。

【0026】本発明でポリアミド酸に配合して使用する一般式（5）（化11）で示されるビスマレイミド化合物としては、例えば、1, 3-ビス（3-マレイミドフェノキシ）ベンゼン、ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕メタン、1, 1-ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、1, 2-ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、2, 2-ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕ブタン、2, 2-ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス（3-マレイミドフェノキシ）ビフェニル、ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-（3-マレイミドフェノキシ）フェニル〕エーテル等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0027】これらのビスマレイミド化合物は、それぞれ対応するジアミン化合物と無水マレイン酸を例えば特開平4-99764号公報記載の方法等で縮合、脱水反応させて製造することができる。

【0028】ビスマレイミド化合物のポリアミド酸への混合割合は、ポリアミド酸100重量部に対して0.1重量部以上5重量部未満、好ましくは1重量部以上3重

量部以下を使用できる。ビスマレイミド化合物の配合量が0.1重量部未満では、本発明の目的とする接着力の向上に効果はなく、また5重量部以上になるとかえって接着力が低下する傾向になり好ましくない。

【0029】ビスマレイミド化合物のポリアミド酸への混合方法としては、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物を有機溶剤中で重合させて得られたポリアミド酸溶液にビスマレイミド化合物を添加溶解するのが一般的であるが、重合の際、例えば、ジアミン化合物またはテトラカルボン酸無水物装入時に、あるいは、重合の途中に添加する事も可能である。

【0030】さらに、例えばポリアミド酸ワニスを水、アルコール等の貧溶剤と混合し、アミド酸粉体を析出、乾燥する方法で単離した後にビスマレイミド化合物と固体同士で混合する事も可能であるし、あらかじめビスマレイミド化合物を添加溶解したポリアミド酸溶液を作成して上記の貧溶剤と混合する方法、あるいは溶剤を蒸発させる方法等で粉体またはフィルムを得ることも出来る。

【0031】このようにして得られた本発明のビスマレイミド化合物を配合したポリアミド酸の接着剤としての使用に際しては、ポリアミド酸を加熱、脱水イミド化することにより使用に供される。例えば、ポリアミド酸の重合に用いた有機溶剤等の溶液として使用する場合に、貼合すべき被接着物に上記溶液を塗布し、ついで常圧あるいは減圧下で加熱、溶剤を除去後さらに高温で圧着する事で被接着物を強固に接着することができる。あるいは、ポリアミド酸溶液を加熱脱溶剤させてあらかじめフィルム状あるいは粉体にしたものを被接着物間に挿入、高温で圧着する事で被接着物を強固に接着することができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例、合成例及び比較例により具体的に説明する。

合成例1

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えたガラス製反応器に4, 4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル74g（0.2モル）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル100g（0.5モル）とp-フェニレンジアミン32g（0.3モル）とN, N-ジメチルアセトアミド1752gを装入し、50℃に昇温し、ジアミンを溶解した。窒素雰囲気下においてピロメリット酸二無水物164g（0.75モル）と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物68g（0.23モル）を40℃の温度に保ちながら2時間かけて添加し、さらに50℃で4時間攪拌を続けた。その時の溶液粘度は5, 400センチポイズ（25℃、東京計器製 E型粘度計にて測定、以下同じ）であった。

【0033】実施例1

合成例1で得られた20重量%のポリアミド酸溶液50

0 gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0 g (ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて冷間圧延鋼の接着を行い、接着強度を測定した。接着は、まず貼合わすべき鋼板それぞれの面に上記溶液を塗布し、減圧下150℃で1時間乾燥した後、両面を貼合わせ、340℃、50 kg/cm²の圧力下で5分間加熱することにより行い、JIS K6850の方法に準じて引張り剪断接着強度を、またJIS K6854の方法に準じてT形剥離接着強度を測定した。なお接着試験片は、JIS G3141 (SPCC-SD)の冷間圧延鋼の接着面をアセトンで脱脂して用いた。測定は23℃及び260℃で行い、その結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0034】比較例1

合成例1で得られたポリアミド酸溶液をそのまま使用した以外は、実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0035】比較例2

合成例1で得られた20重量%のポリアミド酸溶液50 gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル7.0 g (ポリアミド酸100重量部に対して7.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0036】合成例2

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えたガラス製反応器に4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル37 g (0.1モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル40 g (0.2モル)とp-フェニレンジアミン76 g (0.7モル)とN-メチルピロリドン1628 gを装入し、60℃に昇温し、ジアミンを溶解した。窒素雰囲気下においてピロメリット酸二無水物98 g (0.45モル)と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物156 g (0.53モル)を50℃の温度に保ちながら1時間かけて添加し、さらに60℃で3時間攪拌を続けた。その時の溶液粘度は24, 000センチポイズであった。

【0037】実施例2

合成例2で得られた20重量%のポリアミド酸溶液50 gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル2.0 g (ポリアミド酸100重量部に対して2.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1と全く同様に接着を行い、接着物の23℃及び260

℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0038】比較例3

合成例2で得られたポリアミド酸溶液をそのまま使用した以外は、実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0039】比較例4

合成例2で得られた20重量%のポリアミド酸溶液50 gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル6.0 g (ポリアミド酸100重量部に対して6.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例2とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0040】合成例3

4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを15 g (0.04モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル120 g (0.6モル)とp-フェニレンジアミン39 g (0.36モル)とN,N-ジメチルアセトアミド1624 gを使用した以外は合成例1と全く同様にして溶液粘度8, 200センチポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0041】比較例5

合成例3で得られた20重量%のポリアミド酸溶液50 gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0 g (ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0042】合成例4

4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを166 g (0.45モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル68 g (0.34モル)とp-フェニレンジアミン23 g (0.21モル)とN,N-ジメチルアセトアミド1956 gを使用した以外は合成例1と全く同様にして溶液粘度4, 200センチポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0043】比較例6

合成例4で得られた20重量%のポリアミド酸溶液50 gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0 g (ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測

定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0044】合成例5

4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを140g(0.38モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10g(0.05モル)とp-フェニレンジアミン62g(0.57モル)とN, N-ジメチルアセトアミド1776gを使用した以外は合成例1と全く同様にして溶液粘度9, 500センチポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0045】比較例7

合成例5で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0g(ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0046】合成例6

4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを52g(0.14モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル130g(0.65モル)とp-フェニレンジアミン23g(0.21モル)とN, N-ジメチルアセトアミド1748gを使用した以外は合成例1と全く同様にして溶液粘度8, 700センチポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0047】比較例8

合成例6で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0g(ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0048】合成例7

4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを92g(0.25モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル120g(0.60モル)とp-フェニレンジアミン16g(0.15モル)とN, N-ジメチルアセトアミド1840gを使用した以外は合成例1と全く同様にして溶液粘度6, 500センチポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0049】比較例9

合成例7で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0g(ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0050】合成例8

4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを18g(0.05モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル20g(0.1モル)とp-フェニレンジアミン92g(0.85モル)とN, N-ジメチルアセトアミド1448gを使用した以外は合成例1と全く同様にして溶液粘度14, 000センチポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0051】比較例10

合成例8で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0g(ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び260℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

【0052】

【表1】

第1表

測定温度 (°C)	引張り剪断接着強度 (kgf/cm ²)		T形剥離接着強度 (kgf/25mm)	
	23	260	23	260
実施例1	280	220	29	24
比較例1	250	180	10	7
“ 2	260	200	20	16
実施例2	270	220	27	25
比較例3	230	190	12	6
“ 4	240	170	18	15
“ 5	250	210	15	13
“ 6	220	120	23	10
“ 7	240	180	25	14
“ 8	250	160	24	18
“ 9	260	130	26	17
“ 10	270	200	20	18

【0053】

【発明の効果】第1表（表1）に示す結果より明らかな
ように、本発明のビスマレイミド化合物を配合したポリ

アミド酸は、高温での接着物の引張り剪断接着強度のみ
ならず、T形剥離接着強度においても高い接着力を得る
事が出来、新規な耐熱性の接着剤として有用である。